

5 - CALCUL DES COEFFICIENTS ELASTIQUES DU GAZ DE VAN DER WAALS

Une mole de gaz carbonique obéit à l'équation de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

1° Exprimer, en fonction des variables indépendantes : volume v et température absolue T , les coefficients de dilatation à pression constante α et à volume constant β .

2° Trouver la relation générale entre le coefficient χ de compressibilité isotherme, les coefficients α et β et la pression p du gaz.

En déduire le coefficient χ du gaz de Van der Waals.

3° Dans le cas où l'on peut négliger la pression interne du gaz, montrer que $\chi = \frac{v \alpha^2}{R \beta}$.

P.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad \Rightarrow \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b}$$

d p = dte :

$$d\left(\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)\right) = R \cdot dT.$$

$$d\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot d(v - b) = R \cdot dT.$$

$$d\left(\frac{a}{v^2}\right)(v - b) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot dv = R \cdot dT$$

$$-\frac{2a}{v^3} dv (v - b) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv = R \cdot dT$$

$$dv \left(\frac{RT}{v - b} - (v - b) \frac{2a}{v^3} \right) = R \cdot dT$$

$$\frac{dv}{dT} = \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = \frac{R}{\frac{RT}{v - b} - (v - b) \frac{2a}{v^3}}$$

$$\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = \frac{R v^3 (v - b)}{RT v^3 - (v - b)^2 2a}$$

Coeff. de dilatation isotherme. $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = \frac{R v^2 (v - b)}{RT v^3 - (v - b)^2 2a}$.

$$\beta := \frac{1}{p} \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v$$

Déformations d'eqt d'états du gaz à $v = cte$:

Déformations l'éq. d'état du gaz à $v = \text{cte}$:

$$\left(p + \frac{a}{v}\right)(v-b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v} = \frac{RTv^2 - a(v-b)}{(v-b)v}$$

$$d\left(\left(p + \frac{a}{v}\right)(v-b)\right) = d(RT)$$

$$(v-b) d\left(\underbrace{p + \frac{a}{v}}\right) + \left(p + \frac{a}{v}\right) d(v-b) = p \cdot dT$$

$$(v-b) dp = R \cdot dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{v-b}$$

$$\beta = \frac{1}{p} \cdot \frac{R}{v-b} = \frac{v^2(v-b)}{RTv^2 - a(v-b)} \cdot \frac{R}{(v-b)} = \frac{Rv}{RTv^2 - a(v-b)}$$

$$2) \quad \chi = -\frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \Rightarrow \frac{\partial a}{\partial p} = -v \cdot \chi$$

$$\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p = -1$$

$$-v \chi \cdot p \cdot \beta \cdot \frac{1}{dv} = -1$$

$$\chi = \frac{d}{p \cdot \beta \cdot v}$$

$$p \beta = \frac{R}{v-b}$$

$$\hookrightarrow \chi = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^2 - 2a(v-b)^2}$$

3. on négligeant la pression interne :

$$a = 0$$

$$\alpha = \frac{v-b}{T \cdot v}$$

$$\alpha^2 = \frac{(v-b)^2}{T^2 v^2} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{1}{\rho} \quad (\text{or})$$

$$\chi = \frac{(0.6)^2}{RT} \quad (4)$$

$$\frac{\chi}{dz} = \frac{0}{\beta R}$$

On a vérifié :

$$\chi = \frac{\rho}{R} \frac{dz}{\beta}$$

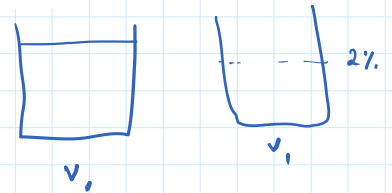
6 -- COMPRESSIBILITE ISOTHERME D'UN LIQUIDE

Du benzène liquide subit une compression à la température constante $\theta = 10^\circ\text{C}$, sous la pression atmosphérique p_0 . Quelle pression p_1 faut-il exercer pour diminuer le volume du benzène de 2% de sa valeur initiale v_0 ?

On donne le coefficient de compressibilité isotherme du benzène à 10°C : $\chi = 9,3 \cdot 10^{-10}$ S.I. ; 1 atmosphère = 10^5 N/m².

1.

$$\chi = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T$$



accroissent:

$$dp = -\frac{1}{\chi} \cdot \frac{dv}{v}$$

$$\int_{p_0}^{p_1} dp = -\frac{1}{\chi} \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v}$$

$$p_1 - p_0 = -\frac{1}{\chi} \cdot \ln \frac{v_1}{v_0}$$

$$p_1 = p_0 - \frac{1}{\chi} \cdot \ln \frac{v_1}{v_0}$$

$$p_1 = p_0 - \frac{1}{\chi} \cdot \ln(0.98) = p_0 + \frac{1}{\chi} \ln\left(\frac{1}{0.98}\right)$$

$$v_1 = 0.98 \cdot v_0$$

$$= v_0 - 0.02 v_0$$

$$v_1 = 0.98 v_0$$

$$\frac{v_1}{v_0} = 0.98$$

AN :

$$p_1 = 10^5 + \frac{1}{9,3 \cdot 10^{-10}} \cdot 2 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow p_1 = 219 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ (S.I.)}$$

**8 - RELATION ENTRE LES DERIVEES PARTIELLES DE α ET χ .
RECHERCHE DE L'EQUATION D'ETAT A PARTIR DE α ET χ .**

1° Montrer que, pour un fluide quelconque, les coefficients de dilatation isobare α et de compressibilité isotherme χ sont liés par la relation

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T$$

2° Des mesures expérimentales ont montré que les coefficients de dilatation isobare α et de compressibilité isotherme χ d'une mole d'un gaz s'expriment, en fonction des variables indépendantes : pression p et température T , par les équations

$$\alpha = \frac{R}{RT + bp} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{RT}{p(RT + bp)}$$

(où R et b sont des constantes).

Montrer que ces coefficients obéissent à la relation établie à la première question.

3° Trouver l'équation d'état de ce gaz, relative à une mole.

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial p} \Big|_T \right\} = - \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\chi} \right) \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial p} \Big|_T + \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \Big|_T \right) \right\}$$

$$= - \left\{ - \frac{1}{\chi^2} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial p} \Big|_T + \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial^2 \alpha}{\partial T \partial p} \right\}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial p} \Big|_T = \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p \right\} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{\chi} \right) \cdot \frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p + \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p \right)$$

$$= - \frac{1}{\chi^2} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial p} \Big|_T \cdot \frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p + \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial^2 \chi}{\partial p \partial T}$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\partial \alpha}{\partial p} \Big|_T$$

2.

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{RT}{p(RT + bp)} \right\}$$

$$= \frac{\frac{\partial}{\partial T} (RT) \cdot p(RT + bp) - RT \cdot \frac{\partial}{\partial T} (p(RT + bp))}{p^2(RT + bp)^2}$$

$$= \frac{R \cdot p(RT + bp) - RT \cdot R}{p^2(RT + bp)^2}$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \Big|_p = \frac{Rb}{(RT + bp)^2} \quad (i)$$

$$\left. \frac{\partial d}{\partial p} \right|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{RT+bp} \right) = R \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{RT+bp} \right)$$

$$\left. \frac{\partial d}{\partial p} \right|_T = - \frac{Rb}{(RT+bp)^2} \quad (\text{ii})$$

Donc la coeff. χ et d vérifient bien la relation précédente.

3)

$$d = \frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

$$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = d \cdot v$$

$d p = dT$:

$$\frac{\partial v}{v} = d \partial T$$

$$\int \frac{\partial v}{v} = \int d \partial T + c(p)$$

$$\ln v = \int \frac{R}{RT+bp} \cdot dT + c(p)$$

$$\ln v = \int \frac{(RT+bp)'}{RT+bp} dT + c(p) \quad ' = \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\ln v = \ln(RT+bp) + c(p)$$

$$v = e^{\ln(RT+bp) + c(p)}$$

$$c(p) = \ln p(p)$$

$$= e^{c(p)} \cdot (RT+bp)$$

$$\boxed{v = \varphi(p) \cdot (RT+bp)} \quad (2)$$

$$\chi = - \frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T$$

$$= - \frac{1}{x} \cdot \left\{ \frac{\partial \varphi(x)}{\partial p} (RT + bp) + \varphi(x) \cdot b \right\}.$$

$$\frac{RT}{p(RT + bp)} = - \frac{1}{(RT + bp)p} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial p} (RT + bp) + b \varphi(x) \right].$$

$$\frac{RT}{p(RT + bp)} = - \frac{1}{(RT + bp)p} \cdot \left[\frac{\partial \varphi}{\partial p} (RT + bp) + b \varphi(x) \right].$$

$$\frac{RT}{p(RT + bp)} = - \frac{1}{p} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial p} - \frac{b}{(RT + bp)}$$

$$x \varphi(RT + bp): \quad RT = - p(RT + bp) \frac{1}{p} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial p} - b \cdot p.$$

$$RT \varphi = - p \cdot (RT + bp) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial p} - b \cdot p \cdot \varphi.$$

$$\varphi(RT + bp) + p \cdot (RT + bp) \frac{\partial \varphi}{\partial p} = 0$$

$$(RT + bp) \left(\varphi + p \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right) = 0$$

$$p(RT + bp) \left(\frac{\varphi}{p} + \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right) = 0$$

$$\underline{p \cdot dp} \cdot x \quad \frac{\varphi}{p} + \frac{\partial \varphi}{\partial p} = 0$$

$$\underline{\varphi} \cdot \underline{dp} + \underline{p} \cdot \underline{\partial \varphi} = 0$$

$$d(\varphi \cdot p) = 0.$$

$$\varphi \cdot p = \text{cte} = A.$$

$$\boxed{\varphi(p) = \frac{A}{p}}$$

Equation d'état: $pV = A(RT + bp).$

✓ Très faible pression, le gaz se comporte comme un gaz parfait:

$$pV \rightarrow RT \quad \text{si } p \rightarrow 0, \quad \text{on en déduit que}$$

$$A \rightarrow 1.$$

$$pV = RT + bp.$$

$$p(v-b) = RT$$

13 – ETUDE DU GAZ DE VAN DER WAALS DANS LA REPRESENTATION D'AMAGAT ($T > T_c$)

1° Les états d'équilibre d'un gaz sont décrits par une équation d'état du type $f(p, v, T) = 0$. Dans la représentation d'Amagat (pv, p), calculer, d'une façon générale, la pente m d'une isotherme, en un point donné, en fonction de χ et χ_0 (χ et χ_0 sont respectivement les coefficients de compressibilité isotherme du gaz étudié et d'un gaz parfait pris à la même pression).

Que peut-on conclure pour les régions où m est positif et pour celles où m est négatif ?

2° Soit l'équation d'état de Van der Waals écrite pour 1 gramme de gaz :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT.$$

Retrouver les valeurs des coefficients a, b, r en fonction des constantes critiques p_c, v_c, T_c du gaz.

3°

- On pose $pv = y$. Ecrire l'équation $f(y, p) = \text{cte}$ d'une isotherme, dans la représentation d'Amagat, pour le gaz considéré.
- Quel est le lieu (C) des points où le gaz suit localement la loi de Mariotte ? Tracer cette courbe.
- Quelles sont les régions où m est respectivement positif et négatif ? Dessiner quelques isothermes dans cette représentation ($T > T_c$).
- Calculer la température T_1 à laquelle le gaz suit la loi de Mariotte pour une pression nulle. Comparer T_1 à T_c .

Application numérique : Cas de l'azote : $T_c = 126$ K.

$$y = p \cdot v = \frac{f(p)}{\chi}$$

1. pente: d'une isotherme :

$$m = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_T = \left. \frac{\partial (pv)}{\partial p} \right|_T = v + p \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T = pv \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \right)$$

or le coef. de compressibilité $\chi = - \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T$

ds le cas d'un gaz parfait : $\chi = \frac{n \cdot RT}{p}$

$$\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T = -\frac{v}{p}$$

$$\| \chi_0 = \frac{1}{p} \|$$

$$\underline{m = pv(\chi_0 - \chi)}$$

* si $m > 0$: ($pv = f(p)$ est une fonction croissante)

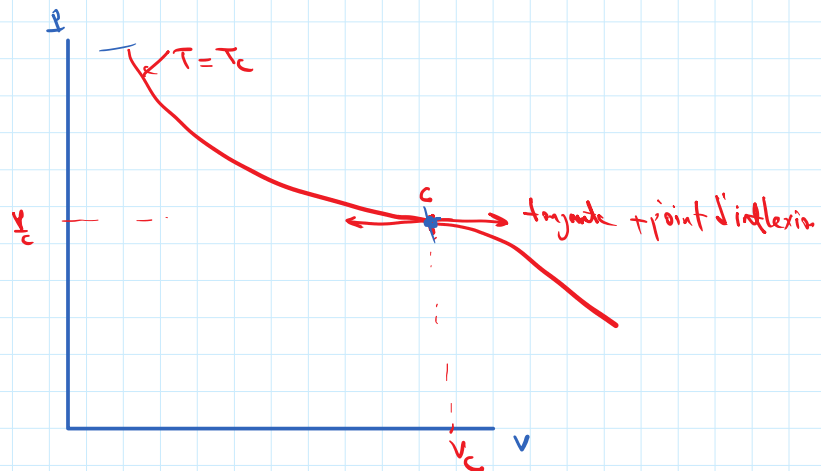
$\chi < \chi_0$: le gaz considéré est moins compressible que le gaz parfait.

* si $m < 0$: ($pv = f(p)$ est une fonction décroissante)

$\chi > \chi_0$: le gaz considéré est fondamentalement compressible que le GP.

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T=T_c} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T=T_c} = 0$$



$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = r \cdot T$$

$$p = \frac{rT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T=T_c} = -\frac{rT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (i)$$

$$\left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T=T_c} = 0 = \frac{2rT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} \quad (ii)$$

$$rT_c = \frac{2a}{V_c^2} \times (V_c - b)^2 \quad (i)'$$

(i') d) (ii)

$$2 \times \frac{2a}{V_c^2} \frac{(V_c - b)^2}{(V_c - b)^2} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\frac{4a}{V_c^2} \cdot \frac{1}{(V_c - b)} = \frac{6a}{V_c^4}$$

$$\frac{2}{V_c - b} = \frac{3}{V_c} \Rightarrow 2V_c = 3V_c - 3b$$

$$V_c = 3b$$

$$rT_c = \frac{2a}{V_c^2} (V_c - b)^2 = \frac{2a}{(3b)^2} \cdot (3b - b)^2 = \frac{2a}{27b^2} \cdot 4b^2 = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b}$$

$$T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{br}$$

$$\rightarrow p = \frac{rT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad : \text{E.V.D.W.}$$

$$\left| \begin{array}{l} T = T_c \\ V = V_c \end{array} \right.$$

$$\rightarrow p_c = \frac{rT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$p_c = \frac{a}{27 \cdot b^2}$$

$$1) \quad b = \frac{V_c}{3}$$

$$2) \quad c = 27b^2 \cdot p_c = 27 \cdot \left(\frac{V_c}{3}\right)^2 \cdot p_c = 3 \cdot p_c \cdot V_c^2$$

$$3) \quad r = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot T_c} = \frac{8}{27} \cdot \frac{p_c \cdot V_c}{T_c}$$

3) a)

$$\frac{pV}{r} + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V_c} - pb = rT$$

$$y = pV \Rightarrow V = \frac{y}{p}$$

$$y + ap \cdot \frac{1}{y} - ab \cdot p^2 \cdot \frac{1}{y_c} - pb = rT = c/r$$

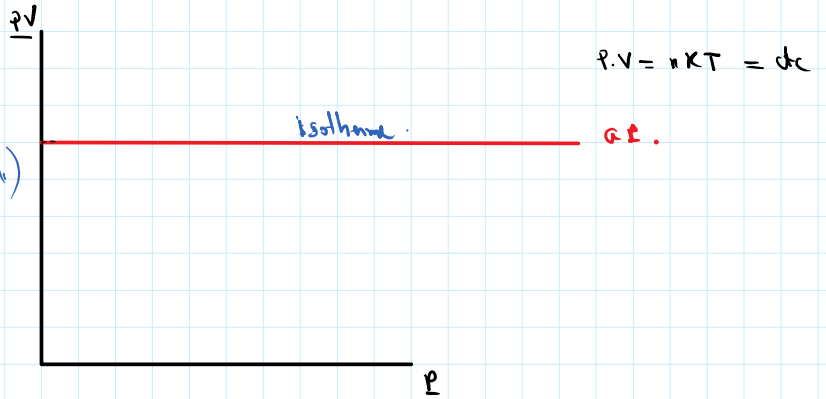
$$f(y, p) = c/r$$

avec: $f(p,v) = \frac{a}{v} + p \cdot \frac{1}{v} - a b p \cdot \frac{1}{v^2} - p b$

b) loi de Mariotte: $p \cdot v = \text{cte}$ à température de: (isotherme)

$m = p v (x_0 - x)$

$x = x_0: m = 0$ (droite horizontale)

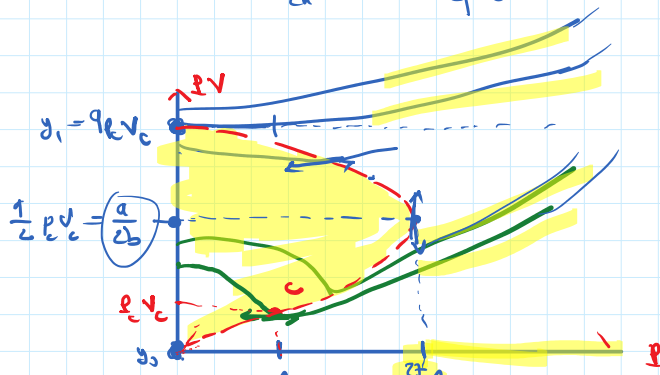


le gaz de v.-DMM obéira localement à la loi de Mariotte, lorsque la pente m de l'isotherme est nulle.

$m = \frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T = 0$

$\frac{a}{v^2} - 2 a \cdot b \cdot p \cdot \frac{1}{v^3} - b = 0$

$p = -\frac{1}{2a} \frac{a}{v^3} + \frac{1}{v} \cdot \frac{a}{v}$



$v = f(p)$
 $p v = f(p)$
 $p = f(p v)$

$p = 0: \Rightarrow v_1 = \frac{a}{b} = 9 \cdot p_c \cdot v_c \quad \text{et } \frac{dv_c}{dv} = 0$

* à $p > \frac{2}{3} p_c$: le gaz n'obéira pas à la loi de Mariotte.

c) $m = \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T = 0$: après deux régions.

- la région intérieure à la courbe (C) où $m < 0$.
- " " " " (C) où $m > 0$.

d)

for an expansion valve: $p = 0$, $y = y_1 = 9 \text{ kJ/kg}$

$p \rightarrow 0$: $QR \rightarrow QR$

$$T = T_1 : \quad y = yV = r \cdot T_1$$

$$T_1 = \frac{y_1}{r} = \frac{9 \text{ kJ/kg}}{r} = \frac{27}{7} T_c$$

$$\frac{T_1}{T_c} = \frac{27}{7} = 3.857$$

$\parallel T_1 = 427 \text{ K} \parallel$ la température de Marotta.

$T > T_1 \Rightarrow m > 0$ $\forall p$. ds le diagramme d'Amagat.

